#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年9 月29 日 (29.09.2005)

**PCT** 

### (10) 国際公開番号 WO 2005/089821 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **A61L 27/00**, A41G 3/00, D01F 6/92

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004627

(22) 国際出願日: 2005 年3 月16 日 (16.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-079471 2004年3月19日(19.03.2004) TP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):株式 会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒 5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 敏幸 (MA-SUDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒6760806 兵庫県高砂市米 田町塩市20-12 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPO-RATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁 目2番4号 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護 が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  $\exists - \neg \neg '$  (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYESTER ARTIFICIAL HAIR

Abstract: A flame-retardant polyester artificial hair which is excellent in processability in spinning and retains the physical properties inherent in fiber, e.g., heat resistance, tenacity, and elongation and which is excellent in retention of curls and iron setting properties. The artificial hair can be produced by melt-spinning a composition obtained by melt-kneading together a reduced phosphorus-containing flame retardant and/or a bromine -containing flame retardant and/or a group consisting of carbodiimides, bisoxazolinas and in the physical phosphorus and in the physical properties are a reduced by melt-kneading together a reduced by melt-kneading together a reduced by group consisting of carbodiimides, bisoxazolinas and in the physical properties inherent in fiber, e.g., heat resistance, tenacity, and elongation and which is excellent in retention of curls and iron setting properties.

紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、カール保持力、アイロンセッ (57) 要約: 【課題】 ト性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪を提供する。 ポリエステルにリン含有難燃剤および/または臭素 含有難燃剤とカルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少 なくとも1種の化合物を溶融混練して得られる組成物を溶融紡糸することにより、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強 伸度などの繊維物性が維持され、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪を得 る。



# 明細書

### 難燃性ポリエステル系人工毛髪

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステルにリン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤と、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物のよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を溶融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維に関する。さらに詳しくは、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪に関するものである。

## 背景技術

- [0002] ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルからなる繊維は、高融点、高弾性率で優れた耐熱性、耐薬品性を有していることから、カーテン、敷物、衣料、毛布、シーツ地、テーブルクロス、椅子張り地、壁装材、人工毛髪、自動車内装資材、屋外用補強材、安全ネットなどに広く使用されている。
- [0003] 一方、かつら、ヘアーウィッグ、付け毛、ヘアーバンド、ドールヘアーなどの頭髪製品においては、従来、人毛や人工毛髪(モダクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維)などが使用されてきている。しかし、人毛の提供は困難になってきており、人工毛髪の重要性が高まってきている。人工毛髪素材として、難燃性の特長を生かしてモダクリルが多く使用されてきたが、耐熱温度の点では不十分であった。近年になり、耐熱性に優れるポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルを主成分とする繊維を用いた人工毛髪繊維が提案されるようになってきた。しかしながら、人工毛髪素材として使用するにあたっては、安全性の観点から難燃性付与が必要となってきている。従来のポリエステル繊維は、易燃性であるため、ポリエステル繊維の難燃性を向上させようとする試みは種々なされており、例えば、リン原子を含有する難燃性モノマーを共重合させたポリエステルからの繊維にする方法や、ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法などが知られている。
- [0004] 前者の難燃性モノマーを共重合させる方法としては、たとえば、リン原子が環員子と

なっていて熱安定性の良好なリン化合物を共重合させる方法(特許文献1)、また、カルボキシホスフィン酸を共重合させる方法(特許文献2)、ポリアリレートを含むポリエステルにリン化合物を配合または共重合させる方法(特許文献3)などが提案されている。前記難燃化技術を人工毛髪に適用したものとしては、例えば、リン化合物を共重合させたポリエステル繊維が提案されている(特許文献4)。しかしながら、人工毛髪には高い耐燃性が要求されるため、これらの共重合ポリエステル繊維を人工毛髪に使用するには、その共重合量を多くしなければならず、その結果、ポリエステルの耐熱性が大幅に低下し、溶融紡糸が困難になったり、火炎が接近した場合、着火・燃焼はしないが、溶融・ドリップするという別の問題が発生する。

- [0005] 一方、後者の難燃剤を含有させる方法としては、ポリエステル繊維に、微粒子のハロゲン化シクロアルカン化合物を含有させる方法(特許文献5)、臭素原子含有アルキルシクロヘキサンを含有させる方法(特許文献6)などが提案されている。前記ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法では、充分な耐燃性を得るために、含有処理温度を150℃以上の高温にすることが必要であったり、含有処理時間を長時間にする必要があったり、あるいは大量の難燃剤を使用しなければならないといった問題があり、繊維物性の低下や生産性の低下、製造コストがアップするなどの問題が発生する。
- [0006] 一方、最近では資源の再利用、環境保護の視点から廃棄されたポリエステル製品を回収し、再利用することが必要であり、特にポリエステルの使用量が多く、今後も使用量の増大が見込まれるポリエチレンテレフタレートを使用した食料用液体用ボトルは回収再利用する価値のある製品であり、実際にその試みが始められている。これら回収されたポリエステルを製糸して繊維化する際、該ポリエステル中に含有される添加物、異物等の不純物により、衣料用繊維の製糸の際に通常行われる破断伸度が30%となるような延伸工程においては糸切れが多発し操業性が著しく低下するため、回収されたポリエステルから汎用性のある衣料用マルチフィラメントを製糸することは困難であった。繊維性能を維持し、工業的生産を可能にするためには、ポリエステル繊維におけるポリエステル以外の不純物が多くとも5重量%以下含有していることが必須であり、分別して回収されたポリエステルボトルを原料とする必要がある。しかし

ながら食用液体用のボトルは加熱滅菌された液体を封入するため、ボトルロ栓部分にはある程度の耐熱性が要求される。このためポリエステルボトルの口栓部分は異素材を用いることが多く、ポリエステルボトルを原料とする以上、これらの異素材を除去することは困難である。

[0007] このように、従来のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、 セット性、難燃性に優れた人工毛髪、または、回収されたポリエステルを用いて形成 された、セット性、難燃性に優れた人工毛髪は、いまだ得られていないのが実状であ る。

特許文献1:特公昭55-41610号公報

特許文献2:特公昭53-13479号公報

特許文献3:特開平11-124732号公報

特許文献4:特開平3-27105号公報

特許文献5:特公平3-57990号公報

特許文献6:特公平1-24913号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、前述のごとき従来の問題を解決し、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリエステルにリン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤と、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物のよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を溶融混練して得られる組成物を溶融紡糸することにより、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪が得られることを見出し、本発明を完成するに至った

すなわち、本発明は、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレー

トを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)100重量部に対し、リン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)5~30重量部、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物およびイソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)0.05~10重量部を溶融混練して得られ、固有粘度が0.5~1.4である組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪に関する。

- [0010] また、上記難燃性ポリエステル系人工毛髪は非捲縮生糸状であり、原着されており、単繊維繊度が10~100dtexであることが好ましい。
- [0011] 本発明によると、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪が得られる。
- [0012] 本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪は、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)、リン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)を溶融混練して得られ、固有粘度が0.5~1.4である組成物を溶融紡糸した繊維である。
- [0013] 本発明に用いられるポリエステル(A)に含まれるポリアルキレンテレフタレートまた はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレートおよび/またはこれらのポリアルキレンテレフタレートを主体とし、少量の共重合成分を含有する共重合ポリエステルが挙げられる。また、使用済みのPETボトルをフレーク状にし、再利用することもできる。
- [0014] 前記主体とするとは、80モル%以上含有することをいう。
- [0015] 前記共重合成分としては、例えば、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸、それらの誘導体、5ーナトリウムスルホイソフタル酸、5ーナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸、その誘導体、1

,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトンなどがあげられる。

- [0016] 前記共重合ポリエステルは、通常、主体となるテレフタル酸および/またはその誘導体(例えば、テレフタル酸メチル)と、アルキレングリコールとの重合体に少量の共重合成分を含有させて反応させることにより製造するのが、安定性、操作の簡便性の点から好ましいが、主体となるテレフタル酸および/またはその誘導体(例えば、テレフタル酸メチル)と、アルキレングリコールとの混合物に、さらに少量の共重合成分であるモノマーまたはオリゴマー成分を含有させたものを重合させることにより製造してもよい。
- [0017] 前記共重合ポリエステルは、主体となるポリアルキレンテレフタレートの主鎖および / または側鎖に前記共重合成分が重縮合していればよく、共重合の仕方などには特別な限定はない。
- [0018] 前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1,4ーシクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5ーナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなどがあげられる。
- [0019] 前記ポリアルキレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルは、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、共重合ポリエステル(ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1,4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなど)が好ましく、これらは2種以上混合したものも好ましい。
- [0020] 本発明におけるリン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)に用いられる リン含有難燃剤には、特に限定はなく、一般に用いられているリン含有難燃剤であれ

ば使用することができる。

[0021] 本発明におけるリン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)に用いられる リン含有難燃剤としては、例えば、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホ スフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物、一般式(1)で表される縮合リン酸エステル化 合物などが挙げられる。

[0022] [化]

$$\begin{array}{c}
0 \\
R^{1}O - P \\
R^{1}O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
R^{2} - O - P \\
R^{1}O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
0 \\
R^{1}O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
0 \\
R^{1}O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
0 \\
R^{1}O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
0 \\
R^{1}O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
0 \\
R^{1}O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
R^{1}O
\end{array}$$

[0023] (式中、R<sup>1</sup>は1価の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なっていてもよい、R<sup>2</sup>は2価の芳香族炭化水素基であり、2個以上含まれる場合、それらは同一であってもよく異なっていてもよい、nは0~15を示す)

で表わされる縮合リン酸エステル系化合物があげられる。これらは1種で使用してもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0024] 前記リン含有難燃剤の具体例としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルへキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリネフチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどのほか、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ(ジー2,6ーキシリル)ホスフェート、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ(2,6ーキシリル)ホスフェートなどや、式:

[0025] [化2]

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 \\
P-0 & 0-P \\
2
\end{bmatrix}$$

[0026] [化3]

$$\begin{bmatrix}
0 \\
\parallel \\
P-0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 \\
\parallel \\
0-P
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 \\
0
\end{bmatrix}$$

[0027] [化4]

$$\begin{bmatrix}
0 \\
\parallel \\
P-0
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 \\
\parallel \\
0-P
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
0 \\
0 \\
0-P
\end{bmatrix}$$

[0028] [化5]

$$\begin{bmatrix}
0 \\
0 \\
P - 0
\end{bmatrix}$$

$$0 - P + O$$

$$2$$

[0029] [化6]

[0030] [化7]

[0031] [化8]

[0032] で表わされる縮合リン酸エステル系化合物があげられる。

[0033] これらの中では、一般式(1)で表される縮合リン酸エステル系化合物が好ましい。

[0034] また、本発明におけるリン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)に用いられる臭素含有難燃剤には、特に限定はなく、一般に用いられている臭素含有難燃剤であれば使用することができる。

- [0035] 本発明におけるリン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)に用いられる臭素含有難燃剤の具体例としては、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニル、デカブロモジフェニル、デカブロモジフェニル、デカブロモジフェニルとロテル、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、テトラブロモ無水フタル酸、エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、エチレンビス(ペンタブロモフェニル)、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートなどの臭素含有リン酸エステル類、臭素化ポリスチレン類、臭素化ポリベンジルアクリレート類、臭素化エポキシオリゴマー類、臭素化フェノキシ間脂、臭素化ポリカーボネートオリゴマー類、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAービス(2,3ージブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールAービス(アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノールAービス(アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノールAが導体、トリス(トリブロモフェノキシ)トリアジンなどの臭素含有トリアジン系化合物、トリス(2,3ージブロモプロピル)イソシアヌレートなどの臭素含有イソシアヌル酸系化合物などが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0036] これらの中では、臭素含有リン酸エステル系難燃剤、臭素化ポリスチレン系難燃剤 、臭素化ベンジルアクリレート系難燃剤、臭素化ポリカーボネート系難燃剤、テトラブ ロモビスフェノールA誘導体、臭素含有トリアジン系化合物、臭素含有イソシアヌル酸

WO 2005/089821 10 PCT/JP2005/004627

系化合物が好ましい。

[0037] 本発明におけるリン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)の使用量は、ポリエステル(A)100重量部に対し、5~30重量部が好ましく、6~25重量部がより好ましく、7~20重量部がさらに好ましい。リン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)の使用量が5重量部より少ないと難燃効果が得られ難くなる傾向があり、30重量部より多いと機械的特性、耐熱性、耐ドリップ性が損なわれる傾向がある。

[0038] 本発明に用いられる(C)成分のカルボジイミド化合物は、分子内に少なくとも2つの (-N=C=N-)で表されるカルボジイミド基を有する化合物であり、特に限定はなく、 例えば、ジフェニルカルボジイミド、ジーシクロヘキシルカルボジイミド、ジー2.6ージメ チルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジオクチルデシルカルボ ジイミド、ジーoートリイルカルボイジミド、NートリイルーN'ーフェニルカルボジイミド、Nー トリイルーN'ーシクロヘキシルカルボジイミド、ジーpートリイルカルボジイミド、ジーpーニト ロフェニルカルボジイミド、ジーpーアミノフェニルカルボジイミド、ジーpーヒドロキシフェ ニルカルボジイミド、ジーpークロルフェニルカルボジイミド、ジーoークロルフェニルカル ボジイミド、ジー3、4ージクロルフェニルカルボジイミド、ジー2、5ージクロルフェニルカ ルボジイミド、p-フェニレンービス-o-トリイルカルボジイミド、p-フェニレンービス-ジ シクロヘキシルカルボジイミド、pーフェニレンービスージシクロヘキシルカルボジイミド、 p-フェニレン-ビス-ジ-p-クロルフェニルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシ クロヘキシルカルボジイミド、エチレンービスージフェニルカルボジイミド、エチレンービ スージーシクロヘキシルカルボジイミドなどのモノ又はジカルボジイミド化合物、ポリ(1 , 6-ヘキサメチレンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルカルボ ジイミド)、ポリ(1,3-シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(1,4-シクロヘキシレン カルボジイミド)などのポリカルボジイミド、ポリ(4,4'ージフェニルメタンカルボジイミド )、ポリ(3, 3'ージメチルー4, 4'ージフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(ナフチレンカ ルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド) 、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチ ルージイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミ ド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)などの芳香族ポリカルボジイミドな

WO 2005/089821 11 PCT/JP2005/004627

どが挙げられ、市販品としてはバイエル社のスタバクソールI、スタバクソールP(いずれも登録商標)がある。該カルボジイミド化合物は、単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

- [0039] 本発明に用いられる(C)成分のビスオキサゾリン化合物は、特に限定はなく、例え ば、ば、2、2'-メチレンビス(2-オキサゾリン)、2、2'-エチレンビス(2-オキサゾリン )、2、2'ーエチレンビス(4-メチルー2-オキサゾリン)、2、2'ープロピレンビス(2-オキ サゾリン)、2、2'ーテトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2、2'ーヘキサメチレンビス(2 ーオキサゾリン)、2、2'ーオクタメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2、2'ーpーフェニレン ビス(2-オキサゾリン)、2、2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2、2 '-p-フェニレンビス(4, 4-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4 ーフェニルー2ーオキサゾリン)、2, 2'ーmーフェニレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ー m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4,4-ジ メチルー2ーオキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4-フェニルー2-オキサゾリン)、 2, 2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-フェニルビス(4-メチル-2-オキ サゾリン)、2,2'ービス(2ーオキサゾリン)、2,2'ービス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、 2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン ) 等を挙げることができる。このようなビスオキサゾリン化合物は、単独で使用しても、2 種以上併用してもよい。
- [0040] 本発明に用いられる(C)成分のイソシアネートは、脂肪族または芳香族の各種ジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートは、そのアルキレン基が、直鎖構造のものに限らず、分岐構造又は脂環式構造を含んでいるものでもよく、酸素原子を含んでいるものでもよい。また、芳香族ジイソシアネートは、二価の芳香族炭化水素基を分子中に含むものであれば、特に制限されない。脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3ートリメチレンジイソシアネート、1,4ーテトラメチレンジイソシアネート、1,6ーヘキサメチレンジイソシアネート、1,9ーノナメチレンジイソシアネート、1,10ーデカメチレンジイソシアネート、1,12ードデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートービウレット体や、2,2,4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート

や、1,4-シクロへキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロへキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートや、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネートなどが挙げられる。また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-メチレンジトリレンー4,4'-ジイソシアネート、トリレンジソシアネート、トリレンジソシアネート、トリアエニルプロパンアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロー4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリイソシアネートフェニルチオホスフェート等が挙げられる。このようなイソシアネート化合物は、単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

- [0041] 本発明におけるカルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物およびイソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)の使用量は、ポリエステル(A)100重量部に対して0.05~10重量部、好ましくは0.1~8重量部、更に好ましくは、0.2~6重量部である。カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物およびイソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)の使用量が0.05重量部未満の場合、流動性低下やブリード抑制に対して効果が小さい傾向があり、10重量部を超えた場合、難燃性ポリエステル系人工毛髪の難燃性や機械的強度が低下する傾向がある。
- [0042] 本発明の(A)、(B)および(C)成分を溶融混練して得られる組成物は、(C)成分の使用量を調整し、固有粘度を0.5~1.4にすることにより、良好な紡糸加工性が得られる。組成物の固有粘度としては、0.5~1.4が好ましく、さらには0.6~1.2であるのが好ましい。組成物の固有粘度が0.5未満の場合、得られる繊維の機械的強度が低下する傾向が生じ、1.4をこえると、分子量の増大に伴い溶融粘度が高くなり、溶融紡糸が困難になったり、繊度が不均一になる傾向が生じる。
- [0043] 本発明に使用するポリエステル系組成物は、例えば、(A)、(B)および(C)成分をドライブレンドした後、種々の一般的な混練機を用いて溶融混練することにより製造することができる。

- [0044] 前記混練機の例としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどがあげられる。これらのうちでは、二軸押出機が、混練度の調整、操作の簡便性の点から好ましい。
- [0045] 例えば、スクリュー径45mmの二軸押出機を用いて、バレル温度を260~300℃とし、吐出量50~150kg/hr、スクリュー回転数150~200rpmで溶融混練し、ダイスよりストランドを引取、水冷した後に、ストランドカッターを用いてペレット化して、本発明の組成物を得ることができる。
- [0046] 本発明のポリエステル系人工毛髪は、前記ポリエステル系組成物を通常の溶融紡 糸法で溶融紡糸することにより製造することができる。
- [0047] すなわち、例えば、押出機、ギアポンプ、口金などの温度を270~310℃とし、溶融 紡糸し、紡出糸条を加熱筒に通過させたのち、ガラス転移点以下に冷却し、50~50 00m/分の速度で引き取ることにより紡出糸条が得られる。また、紡出糸条を冷却用 の水を入れた水槽で冷却し、繊度のコントロールを行なうことも可能である。加熱筒の 温度や長さ、冷却風の温度や吹付量、冷却水槽の温度、冷却時間、引取速度は、吐 出量および口金の孔数によって適宜調整することができる。
- [0048] 得られた紡出糸条は熱延伸されるが、延伸は紡出糸条を一旦巻き取ってから延伸する2工程法および巻き取ることなく連続して延伸する直接紡糸延伸法のいずれの方法によってもよい。熱延伸は、1段延伸法または2段以上の多段延伸法で行なわれる。熱延伸における加熱手段としては、加熱ローラ、ヒートプレート、スチームジェット装置、温水槽などを使用することができ、これらを適宜併用することもできる。
- [0049] 本発明のポリエステル系人工毛髪には、必要に応じて、耐熱剤、光安定剤、蛍光剤、酸化防止剤、静電防止剤、顔料、可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤を含有させることができる。顔料を含有させることにより、原着繊維を得ることができる。
- [0050] このようにして得られる本発明のポリエステル系人工毛髪は、非捲縮生糸状の繊維であり、その繊度は、通常、10~100dtex、さらには20~90dtexであるのが、人工毛髪に適している。また、人工毛髪としては、160~200℃で美容熱器具(ヘアーアイロン)が使用できる耐熱性を有しており、着火しにくく、自己消火性を有していることが好ましい。

- [0051] 本発明のポリエステル系人工毛髪が原着されている場合、そのまま使用することができるが、原着されていない場合、通常のポリエステル系繊維と同様の条件で染色することができる。
- [0052] 染色に使用される顔料、染料、助剤などとしては、耐候性および難燃性のよいものが好ましい。
- [0053] 本発明のポリエステル系人工毛髪は、美容熱器具(ヘアーアイロン)を用いたカールセット性に優れ、カールの保持性にも優れる。また、繊維表面の凹凸により、適度に艶消されており、人工毛髪として使用することができる。さらに、繊維表面処理剤、柔軟剤などの油剤を使用し、触感、風合を付与して、より人毛に近づけることができる。
- [0054] また、本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪は、モダアクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ナイロン繊維など、他の人工毛髪素材と併用してもよいし、人毛と併用してもよい。

発明を実施するための最良の形態

[0055] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに 限定されるものではない。

実施例

- [0056] 本発明における、特性値の測定法は、以下のとおりである。
- [0057] (ポリエステルの固有粘度)

フェノールとテトラクロロエタンとの等重量混合物を溶媒とし、濃度0.5g/dlの溶液についてウベローデ型粘度管を用いて25℃における相対粘度を測定し、下記式より固有粘度を算出した。

[0058] [数1]

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \to 0} (\eta_{rel} - 1) / C$$

$$= \lim_{C \to 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$$

[0059] (式中、 $\eta$  は溶液の粘度、 $\eta$  は溶媒の粘度、 $\eta$  は相対粘度、 $\eta$  は比粘度、[ $\eta$ ]は固有粘度、Cは溶液の濃度である。)

(強度および伸度)

インテスコ社製INTESCO Model201型を用いて、フィラメントの引張強伸度を測定した。長さ40mmのフィラメント1本をとり、フィラメントの両端10mmを、接着剤を糊付けした両面テープを貼り付けた台紙(薄紙)で挟み、一晩風乾させて、長さ20mmの試料を作製した。試験機に試料を装着し、温度24℃、湿度80%以下、荷重1/30gF×繊度(デニール)および引張速度20mm/分にて試験を行ない、強伸度を測定した。同じ条件で試験を10回繰り返し、平均値をフィラメントの強伸度とした。

## [0060] (耐熱性)

耐熱性評価の指標として、セイコー電子工業(株)製SSC5200H熱分析TMA/SS150Cを用いて、フィラメントの熱収縮率を測定した。長さ10mmのフィラメント10本をとり、5.55mg/dtexの荷重をかけ、昇温速度3℃/分で30~280℃の範囲での熱収縮率を測定した。

#### [0061] (難燃性)

繊度約50dtexのフィラメントを150mmの長さに切り、0.7gを束ね、一方の端をクランプで挟んでスタンドに固定して垂直に垂らす。有効長120mmの固定したフィラメントに20mmの炎を3秒間接炎させ、燃焼させて評価した。

#### [0062] 一燃焼性-

- ◎:残炎時間が0秒(着火しない)
- 〇:残炎時間が3秒未満

△:残炎時間が3~10秒

×:残炎時間が10秒以上

#### 一耐ドリップ性一

◎:ドリップ数が0

〇:ドリップ数が5以下

△:ドリップ数が6〜10秒

×:ドリップ数が11以上

(カールセット性)

養毛にしたフィラメントを32mm Φのパイプに捲きつけ、120℃、相対湿度100%で60分間のスチーム加工条件でカールセットし、室温で60分間エイジングした後に、カールしたフィラメントの一端を固定し釣り下げ、カールの状態を目視評価した。これをカールの付きやすさの指標とし、長さが短く、形良くカールが付いているものが好ましい。

[0063] 〇:形良くカールが付いている

△:若干カールが伸びている

×:カールが伸びて、形が崩れている

(アイロンセット性)

ヘアーアイロンによるカールセットのしやすさ、カール形状の保持性の指標である。 フィラメントを180℃に加熱したヘアーアイロンにかるく挟み、3回扱き予熱した。この ときのフィラメント間の融着、櫛通り、フィラメントの縮れ、糸切れを目視評価する。次 に、予熱したフィラメントをヘアーアイロンに捲きつけ、10秒間保持し、アイロンを引き 抜く。このときの抜きやすさ(ロッドアウト性)、抜いたときのカールの保持性を目視評価した。

#### [0064] (実施例1~8)

表1に示す比率の組成物を、水分量100ppm以下に乾燥し、着色用ポリエステルペレットPESM6100 BLACK(大日精化工業(株)製、カーボンブラック含有量30%、ポリエステルは(A)成分に含まれる)2部を添加してドライブレンドし、二軸押出機に供給し、280℃で溶融混練し、ペレット化したのちに、水分量100ppm以下に乾燥

させた。次いで、溶融紡糸機を用いて280℃でノズル径0.5mm φの丸ノズルを40 孔有する紡糸口金より溶融ポリマーを吐出し、20℃の冷却風により空冷し、100m/ 分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸に対し、85℃に加熱した ヒートロールを用いて4倍に延伸し、200℃に加熱したヒートロールを用いて熱処理を 行い、30m/分の速度で巻き取り、単繊維繊度が50dtex前後のポリエステル系繊 維(マルチフィラメント)を得た。

#### 「0065] 「表1]

					実法	<b></b> 色例				比喇	交例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
(A)	EFG-10*1	100	100	100	100	100	100			100	
	回収PETフレーク*2							100	100		100
(B)	PX-202*3	1 5	1 5	15				15		1 5	15
	SR-T5000*4				1 2	1 2	1 2		12		
(C)	スタバクソール P * 5	4			2				4		
	2, 2-(1, 3-フェニレン) -ピス		1		ļ	0.5		2			
	(2-オキサゾ* リン)										
	pーフェニレンシ。イソシアネート	l		0.5			0.3				

[0066] \*1:ポリエチレンテレフタレート、IVO. 60、カネボウ合繊(株)製

\*2:回収PETボトルを洗浄後、フレーク状に粉砕したもの、IVO. 65

\*3:縮合リン酸エステル、大八化学工業(株)製

\*4:臭素化エポキシ系難燃剤、阪本薬品工業(株)製

\*5: 芳香族ポリカルボジイミド、バイエル社製

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、難燃性、カール保持力、アイロンセット性を評価した結果を表2に示す。

[0067] [表2]

					実加	医例			
		1	2	3	4	5	6	7	88
組成物の固有粘度	(IV)	0.73	0.73	0. 73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
紡糸加工性		0	0	0	0	0	0	0	0
繊度 (dtex)		5 0	5 1	5 2	49	5 2	5.0	5 2	50_
強度 (cN/dt	e x )	2. 5	2. 4	2. 2	2. 8	27_	2. 5	2.4	2. 6
伸度(%)		5.8	6 1	6 5	5 4	58	60	5 2	53
180℃での熱収縮率(%)		2. 5	2. 2	2. 3	2. 3	1. 9	2. 2	2.4	2. 4
難燃性	燃焼性	0	0	0	0	0	0	0	0
MENWIT	耐ドリップ性	0	0	0	0	0	0	0	0
カールセット性	1021 2 2 2 2	0	0	0	0	0_	0	0	0
アイロンセット	融着	0	0	0	0	0	0	0	0_
(180℃)	縮れ/糸切れ	0	0	0	0	0	0	0	0
(1800)	ロッドアウト	0	0	Δ	0	0	0	0	0
	セット性	0	0	0	0	0	0	0	0

## [0068] (比較例1および2)

表1に示す比率の組成物を、水分量100ppm以下に乾燥し、実施例と同様にして、単繊維繊度が50dtex前後のポリエステル系繊維(マルチフィラメント)を得た。 得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、難燃性、カール保持力、アイロンセット性を評価した結果を表3に示す。

## [0069] [表3]

		比較例		
		1	2	
組成物の固有粘度	(IV)	0.73	0.73	
紡糸加工性		Δ	×	
繊度(dtex)		4 9	4 8	
強度 (cN/dtex)		1. 8	1. 5	
伸度(%)		6 9	7 2	
180℃での熱収縮率(%)		4. 1	4. 6	
難燃性	燃焼性	Δ	Δ	
	耐ドリップ性	×	×	
カールセット性		Δ	Δ	
アイロンセット	融着	0	0	
(180℃)	縮れ/糸切れ	0	0	
	ロッドアウト	×	×	
	セット性	Δ	Δ	

[0070] 表2および表3に示したように、比較例に対し、実施例では、耐熱性、カール保持力、アイロンセット性などに優れ、さらに、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物を使用することで、固有粘度を調整でき、優れた紡糸加工性を有することが確認された。したがって、今回のカルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物を使用した人工毛髪は、従来の人工毛髪に比べ、ポリエステルの機械的特性、熱的特性を維持したまま、耐熱性、アイロンセット性などが改善された人工毛髪として有効に用いることが可能となることを確認した。産業上の利用可能性

[0071] 本発明によれば、紡糸加工性に優れ、かつ耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持しながら、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪

を提供できる。

# 請求の範囲

- [1] ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)100重量部に対し、リン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)5~30重量部および、カルボジイミド化合物、ビスオキサブリン化合物およびイソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)0.05~10重量部を溶融混練して得られ、固有粘度が0.5~1.4である組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [2] ポリアルキレンテレフタレートが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマーである請求項1記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [3] ポリエステル(A)が、使用済みのPETボトルからのリサイクル使用されるポリエチレンテレフタレートである請求項1記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [4] リン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)が、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物および縮合リン酸エステル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1、2または3記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [5] リン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)が、臭素含有リン酸エステル系難燃剤、臭素化ポリスチレン系難燃剤、臭素化ベンジルアクリレート系難燃剤、臭素化エポキシ系難燃剤、臭素化フェノキシ樹脂系難燃剤、臭素化ポリカーボネート系難燃剤、テトラブロモビスフェノールA誘導体、臭素含有トリアジン系化合物および臭素含有イソシアヌル酸系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1、2または3記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [6] カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物およびイソシアネート化合物よりなる 群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)が、pーフェニレンービスーoートリイルカル ボジイミド、pーフェニレンービスーpークロルフェニルカルボジイミド、エチレンービスージ フェニルカルボジイミド、ポリ(4, 4'ーメチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ (4, 4'ージフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3, 3'ージメチルー4, 4'ージフェニルメ

タンカルボジイミド)、ポリ(ナフチレンカルボジイミド)、ポリ(pーフェニレンカルボジイミド)、ポリ(mーフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチルージイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミド)およびポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)およびポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1、4または5記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

- [7] カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物およびイソシアネート化合物よりなる 群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)が、2,2'ービス(2ーオキサゾリン)、2,2'ービス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、2,2'ービス(4,4ージメチルー2ーオキサゾリン)、2,2'ービス(4ーシクロヘキシルー2ーオキサゾリン)、2,2'ービス(4ーフェニルー2ーオキサゾリン)、2,2'ービス(4ーシクロヘキシルー2ーオキサゾリン)、2,2'ーローフェニレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーローフェニレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーローフェニレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーローフェニレンビス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、2,2'ーローフェニレンビス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、2,2'ーローフェニレンビス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、2,2'ーエチレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーテトラメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーテトラメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーテトラメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーテトラメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2,2'ーラクロヘキシレンビス(2ーオキサゾリン)および2,2'ージフェニレンビス(2ーオキサゾリン)よりなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1、4または5記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [8] カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物およびイソシアネート化合物よりなる 群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)が、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジンクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート。中、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリフ

エニルメタントリイソシアネートおよび4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートより なる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1、4または5記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

- [9] 難燃性ポリエステル系人工毛髪が、非捲縮生糸状である、請求項1~8のいずれか に記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [10] 難燃性ポリエステル系人工毛髪が原着されている、請求項1~9のいずれかに記載 の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [11] 難燃性ポリエステル系人工毛髪の単繊維繊度が10~100dtexである、請求項1~10のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004627

		101/012	009/001027
	CATION OF SUBJECT MATTER  A61L27/00, A41G3/00, D01F6/92	2	
According to In	ternational Patent Classification (IPC) or to both nationa	l classification and IPC	
B. FIELDS SE	EARCHED		
	nentation searched (classification system followed by cla <sup>7</sup> A61L27/00, A41G3/00, D01F1/00		
Jitsuyo Kokai J	itsuyo Shinan Koho 1971-2005 To	tsuyo Shinan Toroku Koho roku Jitsuyo Shinan Koho	1996-2005 1994-2005
Electronic data	pase consulted during the international search (name of d	lata base and, where practicable, search te	rms used)
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-348734 A (Kaneka Cor 04 December, 2002 (04.12.02), Claims 1, 5, 6, 11 to 14; Par [0043]; examples 1 to 8 (Family: none)		1-5,8-11
Y	JP 2001-172823 A (Toyobo Co. 26 June, 2001 (26.06.01), Par. No. [0035] & EP 1188848 A1	, Ltd.),	1-5,8-11
A	JP 9-316727 A (Teijin Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claim 3; Par. No. [0009] (Family: none)		1-11
× Further de	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" document of	egories of cited documents: lefining the general state of the art which is not considered ticular relevance	"T" later document published after the inte date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the in	ation but cited to understand
filing date	which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be consistep when the document is taken alone	dered to involve an inventive
cited to est	ablish the publication date of another citation or other on (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	
"P" document p	eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means bublished prior to the international filing date but later than date claimed	combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent if	e art
09 Jun	al completion of the international search e, 2005 (09.06.05)	Date of mailing of the international sear 28 June, 2005 (28.0	
	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.		Telephone No.	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004627

`	n). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-49121 A (Toray Industries, Inc.), 18 February, 1997 (18.02.97), Claim 2; Par. No. [0016] (Family: none)	1-11
A	JP 2001-98145 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claim 1; Par. No. [0003] (Family: none)	1-11
A	JP 10-102320 A (Unitika Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claim 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2003-113534 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claim 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2004-60075 A (Toray Monofilament Co., Ltd.), 24 March, 2004 (24.03.04), Claim 1; Par. No. [0045] (Family: none)	1-11
P,A	JP 2005-68576 A (Kaneka Corp.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims 1, 4 (Family: none)	1-11

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Α. Int.Cl.<sup>7</sup> A61L27/00, A41G3/00, D01F6/92

#### 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.7 A61L27/00, A41G3/00, D01F1/00-6/96

#### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連する	と認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-348734 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.12.04, 請求項1, 5, 6, 11-14、【0025】、【0043】、実施例1-8 (ファミリーなし)	1–5, 8–11
Y	JP 2001-172823 A(東洋紡績株式会社)2001.06.26,【 O O 3 5 】 & EP 1188848 A1	1-5, 8-11
A	JP 9-316727 A(帝人株式会社)1997.12.09,請求項3、【0009】 (ファミリーなし)	1-11

#### ~ C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」 同一パテントファミリー文献

#### の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの

国際調査を完了した日 09.06.2005	国際調査報告の発送日 28.06.2005				
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4 S 3 2 3 3			
日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	大吹 智子 電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 7 4			

する 囲の番 <u>号</u>
,